

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 24/40	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06517 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB98/01159 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): "HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG [CH/CH]; Insel 14, CH-8750 Glarus (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AKSTINAT, Manfred [DE/CH]; Gubelstrasse 19, CH-8050 Zürich (CH). SUTER, Willi [CH/CH]; Dorfstrasse 16, CH-5233 Stilli (CH). (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING CHROMATE-FREE INORGANIC BINDING AGENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON CHROMATFREIEN ANORGANISCHEN BINDEMITTELN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for preparing chromate-free inorganic binding agents or inorganic binding agents with a reduced Cr(VI) content, according to which metallo-organic compounds or organo-metallic complexes with reducing properties are added to said inorganic binding agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder von anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr (VI)-Gehalt, wobei den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr(VI)-Gehalt.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß die Ausgangsprodukte für die Zementherstellung einen mehr oder minder hohen Chromgehalt aufweisen können. Insbesondere das Vorliegen von wasserlöslichem sechswertigem Chrom im Zementmehl kann in der Folge von längerem Hautkontakt zu Hautausschlägen führen und ist aus diesem Grunde unerwünscht. Seit langem werden daher Verfahren und Maßnahmen vorgeschlagen, um den unerwünschten löslichen Chrom(VI)-Gehalt zu reduzieren und in der reduzierten Stufe zu fixieren. Zu diesem Zweck ist es insbesondere bekanntgeworden, Eisen(II)-Sulfat einzusetzen, wobei der wasserlösliche Chromatanteil in Zementen durch Eisen(II)-Sulfat zu dreiwertigem Chrom reduziert werden soll. Gleichzeitig sollten Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden.

Die Oxidation des hygroskopischen kristallinen Eisen(II)-Sulfates zur Eisen(III)-Verbindung erfolgt unter Zersetzung aber auch bereits schon unter Luft- bzw. Sauerstoffzutritt. Man spricht hier von Autoxidation. Beimengungen von bekannten Eisen(II)-Verbindungen zum trockenen Zementmehl können somit ihre reduzierende Wirkung häufig schon nach relativ kurzer Zeit verlieren, da sie bereits unter Luftzutritt zu unwirksamen Eisen(III)-Verbindungen oxidiert werden können. In der EP-B1 54 314 wurde in diesem Zusammenhang ein Zusatz von festem, trockenem, jedoch hygroskopischem Eisen(II)-Sulfat in Mengen von 0,3 bis 1 Gew.% zum Zement vorgeschlagen, wobei alternativ auch gelöstes Eisen(II)-Sulfat dem Zement zugesetzt wurde.

Zur Beseitigung des Chromat-Ions wurde ebenfalls neben einer Reduktion alternativ auch die Ausfällung mittels Bleisalzen,

Bariumsalzen und auch Gips vorgeschlagen, um auf diese Weise den löslichen Chromat-Gehalt zu senken.

In der GB 22 80 901 wurde die Reduktion von Chrom(VI) in Abfallmaterialien über ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei welchem in alkalischer Lösung wasserlösliche Eisen(II)-Sulfate eingesetzt werden und sich in der Folge mit Phosphaten eine stabile Mineralphase bilden soll.

Der WO 84/01942 ist zu entnehmen, daß Eisen(II)-Sulfathydrate bei relativ niedriger Temperatur vorgetrocknet werden müssen, um ein unerwünschtes Zusammenbacken und Klumpenbildung zu vermeiden. Aus der WO 84/02900 wiederum ist die Verwendung von Grünsalz und Gips zu entnehmen. In der WO 96/33133 wird vorgeschlagen, Grünsalz mit CaO auf einen pH-Wert zwischen 1,5 und 5 einzustellen, wobei hier als CaO-haltige Materialien auch Zemente vorgeschlagen werden. Die beschriebenen Grünsalze stehen in ausreichender Menge aus der Titandioxid-Produktion zur Verfügung.

Schließlich wird in der WO 91/15435 bereits vorgeschlagen, kristallines Mangan(II)-Sulfat als Reduktionsmittel einzusetzen.

Allen bekannten Vorschlägen ist gemeinsam, daß die verwendeten Metallsalze relativ leicht autoxidieren, d.h., daß sie bei Luftzutritt nach mehr oder minder kurzer Zeit ihre reduzierende Wirkung verlieren. Somit haben derartige Trockengemische von Metallsalzen mit Zementen nur eine beschränkte Lagerdauer in Bezug auf ihre chromatreduzierenden Eigenschaften.

Im Zuge der Beimischung zu Zementen neigen diese meist hygroskopischen Salze zusätzlich noch zu unerwünschter Klumpenbildung und Verfärbung im Zement.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, wodurch alle vorhergenannten Nachteile - ohne zusätzliche aufwendige Schritte und ins-

besondere ohne Fällungsreaktionen - vermieden werden und eine Reduktion des Chrom(VI) zu Chrom(III) unmittelbar stöchiometrisch und selektiv ermöglicht wird. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden. Dadurch, daß metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden, werden sowohl die selektive Komplexbildungstendenz als auch die Redox-Stabilitätskonstanten der jeweiligen Metall-Komplexe genützt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß als anorganische Bindemittel Zemente, Puzzolane, Schlacken, Aschen und CaSO_4 -Modifikationen sowie deren Abmischungen untereinander verwendet werden.

Bevorzugte Komplexbildner im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niedere Carbonsäuren, welche sich durch besonders günstige selektive Komplexbildungstendenz und günstige Redox-Stabilitätskonstanten auszeichnen.

Reduzierende Eigenschaften werden dann sichergestellt, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung entspricht, als Zentralatome im organischen Metall-Komplex Metalle der IV. - VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere Fe(II) und/oder Mn(II) , eingesetzt werden, welche Cr(VI) reduzieren können.

Durch die Verwendung organometallischer Verbindungen oder Komplexe von Mangan(II) und/oder Eisen(II), z.B. von Komplexen der Polyhydroxycarbonsäuren in einem C_2 - bis C_8 -Gerüst, wird die Reduktion von Chrom(VI)-Verbindungen dadurch wesentlich beschleunigt, daß die bei der Umsetzung auftretenden Zwischenstufen die Redox-Reaktion begünstigen und die entstehenden Komplexe höherer Oxidationsstufe wesentlich stabiler sind als

jene der ursprünglich eingesetzten Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexe. Die bevorzugt höhere Stabilität der jeweiligen organischen Eisen(III)- bzw. Mangan(IV)-Komplexe gegenüber den Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexen führt thermodynamisch zu einer spontanen Reduktion des Chrom(VI) zu Chrom(III).

Der jeweilige metallorganische Ausgangskomplex, insbesondere Gluconsäure-Komplex ist gegenüber Sauerstoff thermodynamisch deutlich beständiger als z.B. konventionelle Eisen(II)-Sulfat-hydrate. Darüber hinaus zeichnen sich die organometallischen Komplexe bzw. metallorganischen Verbindungen, insbesondere die der Polyhydroxycarbonsäuren, durch produktneutrale Farben aus, wohingegen die Reaktionsprodukte des Eisen(II)-Sulfates eine deutlich färbende Wirkung haben können. Das bei der Umsetzung gebildete Eisen(III)-Sulfat bewirkt, z.B. bei höheren Zusatzmengen, eine schmutzig-braune Verfärbung der Endprodukte.

Die Chromat-Reduktion, welche durch die Bildung und die Stabilität der neu entstehenden Komplexe der Eisen(III)- bzw. Mangan(IV)-Verbindungen initiiert und deutlich begünstigt wird, führt zusätzlich zu einer weiteren spontanen, selektiven und quantitativen Umsetzung zu stabilen Chrom(III)-Komplexen. Ein weiterer bedeutender technologischer Vorteil des Einsatzes von organischen Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Komplexen bzw. entsprechender organometallischer Komplexe mit Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niederen Carbonsäuren gegenüber Fe(II)-Sulfaten besteht u.a. aber auch darin, daß die Neigung zur Autoxidation sehr gering ist, so daß eine verbesserte Langzeitwirkung (Lagerfähigkeit) derartiger organometallischer Verbindungen oder organometallischer Komplexe in Zement-Trockenmischungen gewährleistet wird.

Aufgrund der selektiven Komplexierungseigenschaften und der hohen Stabilität der Umsetzungsprodukte können die erfindungsgemäß metallorganischen Komplexe in vergleichsweise geringen, nahezu stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Wie es einer bevorzugten Verfahrensweise entspricht, werden metallorganische

Verbindungen und/oder organometallische Komplexe von Mn(II)- oder Fe(II) je nach Chrom(VI)-Gehalt und unter Berücksichtigung der jeweiligen Molekulargewichte in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.% einem Zement zugegeben.

5

Darüber hinaus sind die hier vorgeschlagenen metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe nicht hygroskopisch, so daß auch keine Klumpenbildung im Ausgangs- bzw. Endprodukt zu erwarten ist.

10

Metallorganische Komplexe von Polyhydroxycarbonsäuren und niederen Carbonsäuren werden großtechnisch als Viehfutterzusatz verwendet, sind kommerziell also verfügbar bekannt und können daher unbedenklich eingesetzt werden.

15

Eisen(II)- und/oder Mangan(II)-Komplexe können bevorzugt einem Zementklinker vor und während des Mahlprozesses zugesetzt werden. Die metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe können in besonders einfacher Weise in gelöster Form

20

zugegeben werden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen metallorganischen Verbindungen bzw. Organometall-Komplexe kann bevorzugt auch in Gemischen mit herkömmlichen Mahlhilfsmitteln und/oder Zement bzw. Beton-

25

zusatzmitteln erfolgen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von chromatfreien anorganischen Bindemitteln oder von anorganischen Bindemitteln mit verringertem Cr(VI)-Gehalt, dadurch gekennzeichnet, daß den anorganischen Bindemitteln metallorganische Verbindungen bzw. organo-metallische Komplexe mit reduzierenden Eigenschaften zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Bindemittel Zemente, Puzzolane, Schlacken, Aschen und CaSO₄-Modifikationen sowie deren Abmischungen untereinander verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Komplexbildner Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niedere Carbonsäuren eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zentralatome im organischen Metall-Komplex Metalle der IV. - VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere Fe(II) und/oder Mn(II), eingesetzt werden, welche Cr(VI) reduzieren können.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen oder organo-metallischen Komplexe aus einem Mn(II)- oder Fe(II)-Zentralatom sowie Polyhydroxycarbonsäuren und/oder niederen Carbonsäuren mit einem C₂- bis C₈-Gerüst bestehen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere Gluconsäure-Komplexe des Fe(II) und/oder Mn(II) eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß metall-organische Verbindungen bzw. organo-

metallische Komplexe in Mengen von 0,01 bis 2,00 Gew.% einem Zement zugemischt werden.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Fe(II)- und/oder Mn(II)-Komplexe einem Zementklinker vor und/oder während des Mahlprozesses zugesetzt werden.

10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die metall-organischen Verbindungen bzw. Organometallkomplexe in gelöster Form zugegeben werden.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die metall-organischen Verbindungen bzw. Organometallkomplexe in Gemischen mit herkömmlichen Mahlhilfsmitteln und/oder Zement- bzw. Betonzusatzmitteln eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IB 98/01159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B24/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 246 983 A (ZEMENTIND RATIONALISIERUNG) 24 June 1987 see the whole document ---	1-10
A	EP 0 630 869 A (DYCKERHOFF AG) 28 December 1994 see page 2, line 19 - line 30 see page 2, line 48 - line 58 see claim 2 ---	1-10
A	EP 0 697 380 A (ITALCEMENTI SPA) 21 February 1996 see page 2, line 45 - page 3, line 23 ---	1-10
A	US 5 562 588 A (HIGGINS THOMAS E) 8 October 1996 see claims 1,2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 1999

Date of mailing of the international search report

23/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mini, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 98/01159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 246983	A	24-06-1987	NONE	
EP 0630869	A	28-12-1994	DE 4321077 A AT 148434 T CZ 9401543 A DE 59401688 D DK 630869 T ES 2102100 T GR 3022781 T HU 67949 A,B LT 1952 A,B LV 11316 A LV 11316 B PL 303961 A SK 76194 A	05-01-1995 15-02-1997 18-01-1995 13-03-1997 17-02-1997 16-07-1997 30-06-1997 29-05-1995 31-01-1995 20-06-1996 20-12-1996 09-01-1995 08-02-1995
EP 0697380	A	21-02-1996	IT 1274718 B	24-07-1997
US 5562588	A	08-10-1996	GB 2296494 A,B	03-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/01159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B24/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 246 983 A (ZEMENTIND RATIONALISIERUNG) 24. Juni 1987 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP 0 630 869 A (DYCKERHOFF AG) 28. Dezember 1994 siehe Seite 2, Zeile 19 - Zeile 30 siehe Seite 2, Zeile 48 - Zeile 58 siehe Anspruch 2 ---	1-10
A	EP 0 697 380 A (ITALCEMENTI SPA) 21. Februar 1996 siehe Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 23 ---	1-10
A	US 5 562 588 A (HIGGINS THOMAS E) 8. Oktober 1996 siehe Ansprüche 1,2 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/04/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mini, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/01159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 246983	A	24-06-1987	KEINE		
EP 0630869	A	28-12-1994	DE	4321077 A	05-01-1995
			AT	148434 T	15-02-1997
			CZ	9401543 A	18-01-1995
			DE	59401688 D	13-03-1997
			DK	630869 T	17-02-1997
			ES	2102100 T	16-07-1997
			GR	3022781 T	30-06-1997
			HU	67949 A, B	29-05-1995
			LT	1952 A, B	31-01-1995
			LV	11316 A	20-06-1996
			LV	11316 B	20-12-1996
			PL	303961 A	09-01-1995
			SK	76194 A	08-02-1995
EP 0697380	A	21-02-1996	IT	1274718 B	24-07-1997
US 5562588	A	08-10-1996	GB	2296494 A, B	03-07-1996